LANG/ 95.04.05 A(8-E3, 8-E4) B(6-D18, 12-K4) D(5-H) F(3-F2, 3-F3, 3-F4, 3-F5, 3-F6, 3-F7, 3-F8, 3-F9, 3-F10, 3-F11, 3-F30, 5-A6D) G(2-F0) G(3-F0) G(3-		orescent or mide or or and dyes, R, w		(I)	$R_1$ , $R_2 = H$ , isocyclic aryl, which pref. are mono- to tetra-, esp. mono-	or bi-cyclic, e.g. (di)phenyl or naphthyl, or hetaryl, pref. mono- to tricyclic, opt. with condensed benzene ring(s), e.g. pyridyl, pyrimidyl, pyrazinyl, triazinyl, ((di)benzo)furanyl, pyrrolyl, ((di)benzo)thiophenyl, (iso)quinolyl, coumarinyl, (henz)imidazolyl, (benz)oxazolyl, indolyl, carbazolyl,
97-000178/01 A23 B04 D16 F06 G02 LANG/ 95.04.05 J04 L03 *DE 19512773-A1	95.04.05 95DE-1012773 (96.10.10) C09B 5/62, 56/12, 67/22, C09D 11/00, 17/00, C09K 11/06, D06P 1/24, D21H 21/28, G01N 21/64, 21/76, G07F 1/35, G03G 9/09	Quaterrylene-tetra:carbo-bis:imide(s), including NIR fluorescent dyes - are prepd. by heating corresp. perylene di:carbimide or anhydride-imide in alkaline medium, useful as pigments and dyes,	e.g. for dye lasers or in biochemistry  C97-000065  A JALL DESSET ANGHALS IN SCHORNMANN G	Ousterrylene-tetra-carbo-bisimides of formula (I) are new;		

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

DE 19512773-A+/1  $(R_7 = H, alkyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, cyanomethyl,$ methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl, benzyl, opt. substd. phenyl, cycloalkyl, thienyl, pyranylmethyl or (R<sub>8</sub> = phenyl, opt. substd. by halogen, alkyl or -O-alkyl); (hetero)ring, e.g. a pyridine, pyrrole, furan or pyran ring) (i) -N(R<sub>6</sub>)CON(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>); (k) -SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub> or -SOR<sub>3</sub>; (l) -SO<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>; (p) -OCOR3; or (q) -OCONHR3; or (m) -CON(R4)(R5); (n) -SO<sub>2</sub>N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>); (h) -N(R<sub>6</sub>)COOR<sub>3</sub>; furfuryl (e) -N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>); (f) -COR<sub>3</sub>; (g) -N(R<sub>7</sub>)COR<sub>3</sub> (j) -NHSO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>; (o) -N=N-R<sub>8</sub> (c) -OR6; (d) CN; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> = H, alkyl, opt. substd. by CN or OH, 3-24, pref. 5, 6, 12, (R3 = alkyl, aryl, e.g. naphthyl or benzyl, opt. substd. by halogen, quinozolonyl, pyrimidyl, quinoxalonyl, phthalazonyl, di-oxapyrimidinyl, pyridonyl, iso-quinolonyl, (benz)isothioazolyl, indazolonyl, acridinyl, acridonyl, quinozolindionyl, The aryl, hetaryl gps. may have the usual substits. not imparting 15, 16, 20 or 24 C cycloalkyl or (het)aryl, esp. phenyl, opt. substd. by halogen, alkyl or -O-alkyl; or  $R_4$  and  $R_5$  and one of the other  $R_2$  to  $R_4$  gps. = a 5-6-membered (a) halogen (Cl, Br, I or F) or (b) 1-18, pref. 1-12, esp. 1-8, more esp. 1-4 C alkyl, opt. substd. by e.g. F, OH, CN, -OCOR3, -OR4, -OCOOR3, -CON(R4)(R5) or -OCONHR3 pyrazolyl, imidazolyl, (benz)isoxazolyl, (benzo)thiazolyl, naphtholactamyl, (benzo)pyridonyl, o-sulphobenzimidyl phthalazinyl, phthalazindionyl, phthalimidyl, chromonyl indazolyl, pyridazinyl, cinnolyl, quinazolyl, quinoxalyl benzoxazindionyl, benzoxazinonyl and phthalimidyl. benzoxazolonyl, benzothiazolonyl, benzothiazolinyl, malein-imidyl, naphtharidinyl, benzimidazolonyl, alkyl or -O-alkyl, or heterocyclyl; solubility in water, e.g.

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

97-000178/01

N.B. The definitions are reproduced as given in the specification.  $R_1$ - $R_6$  = H or 1-4 of  $R_1$ - $R_6$  = a gp.. a-q (sic).

(I) are used:

- acetate, polycarbonates, polyamides, polyurethanes, polyimides, polyethers, polystyrene, PMMA, polyethylene, polypropylene, (1) as dye for bulk pigmentation of polymers, e.g. PVC, cellulose poly-benz-imidazoles, melamine resins, silicones, polyesters, polychlorobutadiene, polyisoprene and their copolymers; polyvinyl acetate, polyacrylonitrile, polybutadiene,
- straw, leather, skins or natural fibres such as cotton, wool, silk, jute, prods., e.g. viscose fibres, nitrocellulose rayon and cuprammonium (2) as vat dye, e.g. for dyeing natural material such as paper, wood, sisal, hemp, linen or animal hair (e.g. horse hair) and modified
- (3) as colourant or pigment dye, e.g. for paint, lacquer, paper dye, printing ink, ink and other colours for painting and writing;
- (4) as pigment in electrophotography, e.g. dry copying systems and

(5) for security marks with high chemical and photochemical stability and also fluorescence, pref. for cheques, cheque cards, banknotes, documents and credentials needing an unmistakable mark;

(6) as additive to other colours to produce a particular nuance and esp bright fluorescent hue;

(7) for marking articles for machine recognition, esp. for sorting and also e.g. recycling plastics;

(9) as frequency modifier for light, e.g. for converting short wave light (8) as fluorescent dye for machine-readable marks, pref. α-numeric prints or bar codes;

to visible light;

(11) as fluorescent inks, pref. in homogeneous soln., for ink jet (10) in passive displays, e.g. information and traffic signs;

(12) as starting material for superconducting organic materials; (13) for solid fluorescent marks;

(14) for decorative and artistic applications; (15) as tracer, e.g. in biochemistry, medicine, technology and natural science (by covalent bonding, hydrogen bridges or adsorption);

DE 19512773-A+/2

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

(16) as fluorescent dye in highly sensitive detection (see C. Aubert, J. Fuenfschilling, I. Zschokke-Graenacher and H. Langhals, Z.

Analyt. Chem. 3 20 (1985) 361);

(17) as fluorescent dye in scintillators;

(18) as (fluorescent) dye in optical light collection systems, solar collectors (see H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716), fluorescence-activated displays (see W. Greubel and G. Baur, Elektronik 26 (1977) 6), cold light sources for light-induced polymerisation, material test, e.g. in semiconductor circuit mfr., test of microstructures of integrated semiconductor devices, in

photoconductors, in photographic processes, in display, illumination or image converter systems using stimulation by electrons, ions or UV radiation, e.g. fluorescence displays, Braun's tubes or phosphor tubes, as pt. of an integrated semiconductor circuit as such or with other semiconductors, e.g. in epitaxial form, in chemiluminescent systems, e.g. illuminating rods, immunoassay or other detection processes, as signal colour, esp. for highlighting characters and graphics and screens and in dye lasers, and

(19) as active substance in nonlinear optics, e.g. for frequency doubling and tripling of laser light (all claimed).

# **ADVANTAGE**

(I) can be prepd. easily from the corresp. perylene derivs. (I; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H)(Ia) is a pure black pigment with very long-wave absorption at 985.7 nm, whilst (I; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = 2-hexylheptyl)(Ib) is a soluble, light-fast, green dye with intense NIR fluorescence (max. at 789 nm), which makes it of interest for dye lasers or biochemical applications, since NIR light has a great depth of penetration in biological materials.

# <u>PREPARATION</u>

(I) are prepd. by heating perylene-3,4-dicarbimide (II) or perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic-3,4-anhydride-9,10-imide (III) with reaction media contg. alkali (LiOH, NaOH or esp. KOH) at elevated temp., 100-500 (esp. 200-400) °C for (II) or 280-350 °C for (III).

The reaction medium of the alkali melt is stirred vigorously during reaction and worked up by dilution with water. After this, the prod. is oxidised, pref. with atmos. O<sub>2</sub>, or oxidn. is assisted by ultrasound during working up.

By-prods. are removed by extn. with MeOH and (I) is extracted from the crude prod. with CHCl<sub>3</sub>. The by-prods. or starting materials are removed by sulphonation.

(I) is purified by dissolution in H2SO4 and dilution, e.g. with

DE 19512773-A+/3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

97-000178/01		
water. Highly pure (I) is obtd. by chromatography on, e.g. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or esp. SiO <sub>2</sub> gel, using toluene for elution of starting materials and byprods. and CHCl <sub>3</sub> and/or EtOH for elution of (I).	2-hexylheptyl), melting point > 350 °C. (MSS) (22pp0016DwgNo.0/6)	
EXAMPLE  8 g (120 mmole) 95% KOH and then 220 mg (0.43 mmole) N-(1- 8 g (120 mmole) 95% KOH and then 220 mg (0.43 mmole) N-(1- 8 g (120 mmole) 95% KOH and then 220 mg (0.43 mmole) N-(1- 8 preheated to 290 °C. Accurate temp. control was important, as 9 perylene formed at higher temps. and no reaction occurred at lower 1 temps. Solvent residues also interfered with the reaction. The 1 reaction mixt. was stirred vigorously for 5-6 mins, then cooled and 1 taken up in 150 ml water. Air was introduced into the mixt. at 30 °C 1 in an ultrasonic tank. The mixt. was filtered and extracted with 1 MeOH until the initially orange extract was darker, then extracted 1 with CHCl <sub>3</sub> . The CHCl <sub>3</sub> extract was evapd. to dryness and the residue 1 was extracted with MeOH. 1 The reaction prod. was then adsorbed on SiO <sub>2</sub> gel with toluene, 1 washed to remove starting material and by-prods. and eluted with 1 CHCl <sub>3</sub> . Chromatography on SiO <sub>3</sub> gel with a 10:1 mixt. of		
CHCl3/EtOH was used for high purificn. This gave 5 mg (I; R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> =	DE 19512773-A/4	4/4

# THIS PAGE BLANK (USPTO)



(9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# Offenlegungsschrift





**DEUTSCHES** 

**PATENTAMT** 

Aktenzeichen:

195 12 773.0

Anmeldetag:

5. 4.95

Offenlegungstag:

10. 10. 96

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C 09 B 56/12 C 09 K 11/06 D 06 P 1/24 C 09 D 17/00 C 09 D 11/00 C 09 B 67/22 D 21 H 21/28 G 03 G 9/09 G 02 F 1/35 G 01 N 21/64 G 01 N 21/76

C 09 B 5/62

// D06P 3/32,3/60,3/14,3/04,C09D 11/16,11/02,C07D 471/06,221/18,491/06,493/06,521/00,C08K 5/3437, C08J 3/20 (C08L 1:12, 23:02,25:04,27:06,31:04,33:12,33:20,61:28,67:00)

(71) Anmelder:

Langhals, Heinz, Prof. Dr., 85521 Ottobrunn, DE

(72) Erfinder:

Langhals, Heinz, Prof. Dr., 85521 Ottobrunn, DE; Schönmann, geb. Hautmann, Gertrud, 81677 München, DE

(54) Quaterrylenbisimide und ihre Verwendung als Fluoreszenzfarbstoffe

Quaterrylentetracarbonsäurebisimide (1) werden in zwei Schritten aus technischem Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid synthetisiert. Durch das Einführen von löslichkeitssteigernden Gruppen, wie z. B. dem 1-Hexylheptyl-Rest ("Schwalbenschwanz"-Substituent), in 1 werden lösliche, lichtechte, grüne Farbstoffe erhalten, die intensiv im NIR-Bereich fluoreszieren.

1

## Beschreibung

## Einleitung

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (6) sind als ausgesprochen lichtechte Pigmente bekannt (für eine Übersicht siehe Ref. [1]). Sie besitzen darüber hinaus auch ein erhebliches Fluoreszenz-Potential. Dies war insbesondere nach der Entwicklung löslichkeitssteigernder Reste R, wie z. B. dem 2,5-Di-tert-butylphenylrest [2] oder der 1-Hexylheptylrest [3] ("Schwalbenschwanz"-Substituent), in vollem Umfang nutzbar. Erstaunlicherweise sind aber die höheren Homlogen von 2, die Terrylen- und Quaterrylenbisimide (1) nicht bekannt. Es ist zu fragen, ob die großen Chromophore 1 technisch eingesetzt werden können.

5

## Beschreibung

Unterwirft man die Perylendicarbonsäureimide (3) einer Alkalischmelze, so kann man erstaunlicherweise die Quaterrylentetracarbonsäurebisimide 1 erhalten.

Eine Umsetzung von 3a zu 2a wird in Alkalischmelzen bei Temperaturen zwischen 300 bis 350°C erreicht. 3a kann dabei in situ aus dem präparativ gut zugänglichen<sup>[4]</sup> Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid 4a mit KOH unter den genannten Reaktionsbedingungen erhalten und direkt weiter umgesetzt werden. Die Reaktion läßt sich dabei sehr schön über Farbumschläge der Schmelze verfolgen.<sup>[5]</sup> Zunächst wird bei 300-350°C unter Aufschäumen der Mischung ein Farbumschlag von Blauviolett über Blau nach Grün

beobachtet. Aus dieser Schmelze wird bei einer sauren Aufarbeitung noch Ausgangsmaterial zurückerhalten. Wird die Schmelze aber weiter erhitzt, dann erfolgt ein Farbumschlag nach Rot und schließlich unter Zersetzung über Hellrot nach Farblos. Durch Behandeln der roten Schmelze mit Wasser und Ansäuern wird ein rotbrauner Niederschlag erhalten, der 3a neben 2a enthält. Zur Abtrennung von 4a wird der Niederschlag mit konz. Schwefelsäure bei 100 bis 160°C behandelt, die 3a quantitativ in der freien peri-Stellung sulfoniert und damit wasserlöslich macht. Es verbleibt ein homogen schwarz gefärbtes Material, das in allen üblichen Lösungsmitteln, selbst in Chlornaphthalin, unlöslich ist und Pigment-Charakter besitzt.

Das Massenspektrum dieses schwarzen Pigments ergibt den korrekten Molekülpeak für 1a von 638, und ein IR-Spektrum zeigt die typischen Carbonylabsorptionen von aromatischen Sechsring-Imiden bei 1625 und 1680 cm<sup>-1</sup> und eine Aromaten-Absorption bei 1576 cm<sup>-1</sup>, so daß die Struktur von 1a als gesichert angenommen werden kann. In konz. Schwefelsäure ist 1a nach Protonierung löslich und weist eine sehr langwellige Absorption bei 985.7 nm auf (Abb. 2). 1a ist erstaunlich schwerlöslich. Diese Eigenschaft macht andererseits die Substanz als Pigment interessant — sie stellt ein rein schwarz gefärbtes Pulver dar mit einem ausgesprochenen Pigment-Charakter.

Einen erheblichen Fortschritt bei der Synthese und Untersuchung von 1 bringt der Einbau der o.g. löslichkeitssteigernden Reste. Hier werden die Reste 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Undecyldodecyl und 1-Dodecyltridecyl bevorzugt. Eine direkte Alkylierung von 1a wird durch dessen ausgeprägte Schwerlöslichkeit behindert. Es ist daher besser, die löslichkeitssteigernden Reste in die Ausgangsmaterialien für 1, die Imide 3, einzubauen. Dies gelingt einstufig auf einem kürzlich neu entwickelten Syntheseweg, [6] indem technisches 5 unter decarboxylierenden Reaktionsbedingungen mit den betreffenden primären Aminen kondensiert wird. 3 trägt dann den löslichkeitssteigernden Substituenten R am Stickstoff-Atom. Erhitzt man das so dargestellte 4b (R = 1-Hexylheptyl, "Schwalbenschwanz"-Substituent) mit KOH auf 290°C, dann erhält man neben Perylen das gewünschte Dimerisierungsprodukt 1b, das nun aber verhältnismäßig leicht löslich ist und dadurch problemlos aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und näher charakterisiert werden kann — siehe Abb. 3 bis Abb. 5.

Für die Synthese von 1b ist die Reinheit des Ausgangsmaterials 4b wichtig, damit die Reaktion glatt abläuft, denn wenn im Ausgangsmaterial als Verunreinigung 2b (von der Synthese her) enthalten ist, dann wird die Reaktion gestört und wird schließlich bei einem 1:1 Gemisch von 4b und 2b komplett inhibiert.

Wegen der Verlängerung des Chromophors von 1b im Vergleich zu 2 wird eine langwellig verschobene UV/Vis-Absorption erwartet, die mit 763.2 nm aber erstaunlicherweise bis in den NIR-Bereich hineinreicht, so daß Lösungen des Farbstoffs türkis-grün gefärbt sind (siehe Abb. 6). Der Farbstoff 1b ist sehr lichtecht, und erste Versuche lassen erwarten, daß die Lichtechtheit in der Größenordnung der von 2b ist.

30

40

Bemerkenswert ist die ausgeprägte Fluoreszenz von 1b, die aber wegen des langwelligen Bereichs experimentell nur schwierig zu detektieren ist (λ<sub>max</sub> = 789 nm). In Abb. 6 ist das Fluoreszenzspektrum von 1b angegeben. Der Spektralbereich der Fluoreszenz ist z. B. für Farbstoff-Laser oder für biochemische Applikationen von Interesse, da bei NIR-Licht eine große Eindringtiefe in biologische Materialien zu erreichen ist. Dies ist auch allgemein bei der Analytik gefärbter Materialien von Interesse.

# Experimenteller Teil

In einen auf 290°C vorgeheizten Nickel-Tiegel werden nacheinander 8 g (120 mmol) 85 proz.

KOH und bei dieser Temperatur 220 mg (0.43 mmol) N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4-dicarbonsäureimid gegeben. Eine genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur ist dabei wichtig, da bei höheren Temperaturen im wesentlichen Perylen gebildet wird und bei niedrigen Temperaturen keine Reaktion erfolgt. Es ist ferner wichtig, daß das Ausgangsmaterial keine Reste von Lösungsmitteln enthält, wie z. B. Toluol oder Imidazol, denn diese stören die Reaktion erheblich. Die Reaktionsmischung wird 5 bis 6 min heftig gerührt — die Intensität des Rührens ist für den Erfolg der Reaktion wichtig — und nach dem Abkühlen in 150 ml Wasser aufgenommen. Durch die auf 30°C erwärmte Mischung wird im Ultraschallbad 15 min Luft geleitet. Die Mischung wird durch eine Extraktionshülse filtriert und dann mit Methanol so lange extrahiert, bis sich der zunächst orange gefärbte Extrakt dunkel färbt. Dann wird mit Chloroform extrahiert, der Chloroform-Extrakt eingeengt und der Rückstand 1d mit Methanol extrahiert. Das Reaktionsprodukt wird mit Toluol auf Kieselgel aufgezogen. Das Ausgangsmaterial und Nebenprodukte werden ausgewaschen und das Produkt dann mit Chloroform eluiert. Zur Hochreinigung der Substanz wird erneut an Kieselgel mit einer

Mischung aus Chloroform/Ethanol 10:1 chromatographiert: Ausb. 5 mg. Schmp. >  $350^{\circ}$ C. — Rf (Kieselgel; CHCl<sub>3</sub>/Ethanol 10:1) = 0.96. — Rf (Kieselgel; CHCl<sub>3</sub>/n-Butanol 40:1) = 0.31. — Rf (Kieselgel; Toluol) = 0.00. — IR (KBr): 9 = 3055 cm  $^{-1}$  w, 2954 s, 2924 s, 2854 s, 1691 s, 1653 s, 1596 s, 1577 s, 1550 m, 1502 m, 1492 m, 1465 m, 1406 s, 1395 m, 1372 m, 1349 s, 1309 m, 1287 s, 1249 m, 1221 m, 1176 m, 1106 m 1049 m, 952 w, 893 w, 839 m, 810 s, 788 m, 752 m, 727 w, 674 w, 614 w, 538 w, 435 w. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 763.2$  nm (130500), 700 sh (57800), 634 sh (19000), 510 (5200), 479 (5300), 451 (5400), 417 (5000), 376 (12700), 328 sh (9800), 273 (81750), 263 (81900). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 789$  nm. —  $^{1}$ H-NMR (CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub> 600 MHz,  $115^{\circ}$ C):  $\delta = 8,60$  (d, J = 7.4 Hz, 4 H), 8.56 (d, J = 8.2 Hz, 4 H), 8.52 (d, J = 7.4 Hz, 4 H), 8.45 (d, 6.6 Hz, 4 H), 5.20 (q, 7.98 Hz, 2 H), 227 (m, 4 H), 1.94 (m, 4 H), 1.34 (m, 32 H), 0.87 (m, 12 H). —  $^{13}$ C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 135.42$ , 131.32, 129.13, 123.87, 122.39, 120.35, 54.59, 32.51, 31.88, 29.37, 27.17, 22.67, 14.10, 13.67, 13.20. — MS (70 eV): m/z (%) = 1006.7 (1.5), 1005.6 (6.1), 1004.6 (24.3), 1003.6 (6.4.4), 1002.6 (81.3, M+), 1001.6 (1.5), 977.4 (1.5), 976.4 (5.7), 975.4 (13.0), 974 (18.3), 946 (3.1), 823.2 (1.7), 822.2 (7.0), 821.2 (14.25), 820.2 (14.25), 804.2 (2.3), 803.3 (3.1), 793.3 (2.8), 640.1 (19.8), 639.1 (58.5), 638.0 (36.1), 610.0 (9.3), 594 (6.2), 593 (7.6), 477 (3.4), 449 (18.8), 268 (10.8), 267 (16.9), 252 (15.2), 183 (16.2), 182 (100).

# Wichtige Derivate von 1

Derivate von 1 können zwei gleiche Reste R1 und R2 oder verschiedene Reste besitzen,

$$R^1-N$$
 $N-R^2$ 

5

10

15

30

35

40

45

55

60

65

1

worin R¹ und/oder R² für Wasserstoff, oder Wasserstoff und ein bis zwei isocyclische aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tetracyclische, insbesondere mono- oder bicyclische Reste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl stehen. Bedeuten R₁ oder R₂ einen heterocyclischen aromatischen Rest, dann vorzugsweise einen mono- bis tricyclischen Rest. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyrazinyl, Priazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofuranyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinholyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzopyridonyl, ortho-Sulfobenimidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Benzisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Phthalimidyl, Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die üblichen nicht wasserlöslich machenden Substituenten aufweisen, wie

a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, —OCOR<sup>7</sup>, —OR<sup>8</sup>, —OCOOR<sup>7</sup>, —CON(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>) oder —OCONHR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder —O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>- und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R<sub>2</sub> bis R<sub>4</sub> einen 5—6 gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthlazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-. 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste.

Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3, -Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.

c) Die Gruppe —OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C<sub>3</sub> bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>-, und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R<sup>10</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R<sup>10</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3, -Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Oodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als

Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Isopropylamino, 2-Hydoxyethylamino, 2-Hydroxypropylamino, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Cyclopentylamino, Cyclopexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohecadecylamino, Cycloeicosanylamino. Cyclotetracosanylamino, Phenylamino, N-Methylphenylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Piperidyl oder Morpholyl. g) Die Gruppe der Formel -COR7, worin R7 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R7 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1.1.33.-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl. Benzyl oder Furfuryl. h) Die Gruppe der Formel-N(R<sup>11</sup>)COR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sup>11</sup> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 15 n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, in- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R11 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido. i) Die Gruppe der Formel - N(R<sup>10</sup>)COOR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> und R<sup>10</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHCOOCH<sub>3</sub>, -NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder -NHCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> genannt.
j) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>10</sup>)CON(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), worin R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido. k) Die Gruppe der Formel -NHSO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter b) angegegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonyla-1) Die Gruppen der Formel -SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup> oder -SOR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> sie unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidm) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>7</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chloiphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl. n) Die Gruppe der Formel —CON(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl. o) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>N(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl. p) Die Gruppe der Formel -N-N R<sup>12</sup>, worin R<sup>12</sup> den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R<sup>12</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R12 seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste. q) Die Gruppe der Formel -OCOR7, worin R7 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R7

# R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> können Wasserstoff und ein bis vier der folgenden Reste bedeuten:

seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

R'seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano,  $-OCOR^7$ ,  $-OR^8$ ,  $-OCOR^7$ ,  $-CON(R^8)(R^9)$  oder  $-OCONHR^7$ , worin  $R^7$  Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest,  $R^8$  und  $R^9$  Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_2$ 4-Cycloalkyl, bevorzugt  $C_5$ -,  $C_6$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{15}$ -,  $C_{16}$ -,  $C_{20}$ - und  $C_2$ 4-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin  $R^8$  und  $R^9$  zusammen

r) Die Gruppe der Formel -OCONHR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup>die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für

55

mit jeweils einem der anderen Reste R<sub>2</sub> bis R<sub>4</sub> einen 5-6 gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den

Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthlazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste.

Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

60

65

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.

c) Die Gruppe —OR¹0, worin R¹0 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C₃- bis C₂₄-Cycloalkyl, bevorzugt C₅-, C₆-, C₁₂-, C₁₅-, C₁₀-, C₂₀- und C₂₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R¹0 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R¹0 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3, -Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.
f) Die Gruppe der Formel —N(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Isopropylamino, 2-Hydoxyethylamino, 2-Hydroxypropylamino, N, N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Cyclopentylamino, Phenylamino, N-Methylphenylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel —COR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>7</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloddecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel-N(R<sup>11</sup>)COR<sup>7</sup>, worin R 7 die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sup>11</sup> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1-oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloddecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R<sup>11</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel  $-N(R^{10})COOR^7$ , worin  $R^7$  und  $R^{10}$  die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen  $-NHCOOCH_3$ ,  $-NHCOOC_2H_5$ , oder  $-NHCOOC_6H_5$  genannt. j) Die Gruppe der Formel  $-N(R^{10})CON(R^8)(R^9)$ , worin  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  die unter b) bzw. c) angegebene

j) Die Gruppe der Formel -N(R<sup>10</sup>)CON(R<sup>2</sup>)(R<sup>2</sup>), worin R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>2</sup> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.
 k) Die Gruppe der Formel -NHSO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter b) angegegebene Bedeutung hat. Als Beispiele

k) Die Gruppe der Formel —NHSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, worin R<sup>1</sup> die unter b) angegegebene Bedeutung nat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.

l) Die Gruppen der Formel -SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup> oder -SOR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> sie unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxid-yl.

m) Die Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>OR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>7</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

n) Die Gruppe der Formel -CON(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Di-

methylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl. o) Die Gruppe der Formel  $-SO_2N(R^8)(R^9)$ , worin  $R^8$  und  $R^9$  die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel -N-N R<sup>12</sup>, worin R<sup>12</sup> den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R<sup>12</sup> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R<sup>12</sup> seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel - OCOR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sup>7</sup> 10 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl

15

50

60

r) Die Gruppe der Formel -OCONHR<sup>7</sup>, worin R<sup>7</sup>die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R<sup>7</sup> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, 0-, m-, oder p-Chlorphenyl.

# Anwendungen der Farbstoffe 1

# Die Farbstoffe 1 können u. a. für folgende Anwendungen eingesetzt werden:

1. zur Masse-Färbung von Polymeren. Beispiele sind Materialien aus Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen, Polyimiden, Polybenzimidazolen, Melaminharzen, Silikonen, Polyestern, Polyethern, Polystyrol Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polyisopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren.

2. als Küpenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle. Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon).

3. als Farbmittel, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

4. als Pigmentfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, 30 Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

5. als Pigmente in der Elektrophotographie: z. B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laser-drucker.

6. für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und ggf. auch die Fluoreszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, 35 Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.

7. als Zusatz zu anderen Farben verwendet werden, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.

8. zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz verwendet werden, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. auch für das Recycling von Kunststoffen.

9. als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.

10. zur Frequenzumsetzung von Licht verwendet werden, z. B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, 45 sichtbares Licht zu machen.

11. in passiven Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.

12. in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte.

13. als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.

14. für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen.

15. für dekorative Zwecke.

1051077241 1

16. für künstlerische Zwecke.

17. Tracer-Zwecken, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption-

18. als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren k siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, L. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 (1985) 361).

19. als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.

20. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.

21. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716).

22. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur. Elektronik 26 (1977) 6).

23. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur 65 Darstellung von Kunststoffen.

24. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.

7

25. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.

26. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.

27. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.

28. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.

29. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.

- 30. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
  - 31. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.

32. als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.

33. als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, z. B. für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifachung von Laserlicht.

### Referenzen und Fußnoten

[1] H. Langhals, Heterocycles 1995, 40, 477.

[2] H. Langhals. D.O.S. 3016764 (30. April 1980); Chem. Abstr. 1982, 96, P70417x.

[3] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, J. Prakt. Chem. 1991, 333, 733.

[4] H. Tröster, Dyes Pigm. 1983, 4, 171.

[5] Reaktion in offenen Nickel-Tiegel; die Temperatur wird in der Schmelze mit einem Eisen-Konstantan-Panzerthermoelement gemessen.

[6] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

# 30 Bezugszeichenliste

10

20

40

45

50

55

60

65

Abb. 1 Massenspektrum von 1a.

Abb. 2 Absorptionsspektrum von 1a in konz. Schwefelsäure.

Abb. 3 IR-Spektrum (KBr) von 1b.

Abb. 4 13C-NMR-Spektrum von 1b (in CHCl3).

Abb. 5 IR-Spektrum (KBr) von 1b.

Abb. 6 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1b in Chloroform

 $(\lambda_{\text{max}} = 763.2 \text{ nm}, 700 \text{ sh}, 634 \text{ sh})$ . Farbkoordinaten: x = 0.3068, y = 0.3261 (Normlicht C).

# Patentansprüche

# 1. Quaterrylentetracarbonsärebisimide der allgemeinen Formel 1,

1

worin R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> für Wasserstoff, oder Wasserstoff und ein bis zwei isocyclische aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tetracyclische, insbesondere mono- oder bicyclische Reste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl stehen. Bedeuten R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> einen heterocyclischen aromatischen Rest, dann vorzugsweise einen mono- bis tricyclischen Rest. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofiranyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thlazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Chinolyl, Chinoxalyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazolonyl, Pyrimidyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxapyrinidinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Benzisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Phthalimidyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die üblichen nicht wasserlös-

#### 195 12 773 DE

lich machenden Substituenten aufweisen, wie

a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, -OCOR3, -OR4, -OCOOR3, -CON(R4)(R5) oder -OCONHR3, worin R3 Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R4 und R5 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C3bis C24-Cycloalkyl, bevorzugt C5-, C6-, C12-, C15-, C16-, C20- und C24-Cydoalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R4 und R5 zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R2 bis R4 einen 5-6 gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-. 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste.

Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders

bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonyl-

methyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.

c) Die Gruppe -O6, worin R6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C3 bis C24-Cycloalkyl, bevorzugt C5-, C6-, C12-, C15-, C16-, C20-, und C24-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R6 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R6 seien genannt: 30 Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe. f) Die Gruppe der Formel -N(R4)(R5), worin R4 und R5 die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Isopropylamino, 2-Hydoxyethylamino, 2-Hydroxypropylamino, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohecadecylamino, Cycloeicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Phenylamino, N-Methylphenylamino, Benzylamino, Dibenzylami-

no, Piperidyl oder Morpholyl. g) Die Gruppe der Formel -COR3, worin R3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sub>3</sub> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chloiphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetra-

cosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel-N(R<sub>7</sub>)COR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sub>7</sub> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder - O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R7 vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel -N(6)COOR3, worin R3 und R6 die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung 65 haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHCOOCH3, -NHCOOC2H5, oder -NHCOOC6H5 ge-

\*\*\*\*\*\*\*\*\* 1 ×

j) Die Gruppe der Formel - N(R<sub>6</sub>)CON(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), worin R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> die unter b) bzw. c) angegebene

Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

- k) Die Gruppe der Formel -NHSO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> die unter b) angegegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.
- I) Die Gruppen der Formel  $-SO_2R_3$  oder  $-SOR_3$ , worin  $R_3$  sie unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.
- m) Die Gruppe der Formel —SO<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>, worin R— die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sub>3</sub> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1-oder 2-Naphthyl.
- n) Die Gruppe der Formel —CON(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl.
- o) Die Gruppe der Formel —SO<sub>2</sub>N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.
- p) Die Gruppe der Formel  $-N=N-R_8$ , worin  $R_8$  den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von  $R_8$  vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für  $R_8$  seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxypaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.
- q) Die Gruppe der Formel —OCOR3, worin R3 die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.
- r) Die Gruppe der Formel —OCONHR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R<sub>3</sub> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> können Wasserstoff und ein bis vier der folgenden Reste bedeuten:
  - a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.
  - b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, —OCOR3, —O4, —OCOOR3, —CON(R4)(R5) oder —OCONHR3, worin R3 Allryl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder —O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R4 und R5 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C3-bis C24-Cycloalkyl, bevorzugt C5-, C6-, C12-, C15-, C16-, C20- und C24-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R4 und R5 zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R2 bis R4 einen 5—6 gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste.
- Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.
- Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3, Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonyl-methyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.
  - c) Die Gruppe —OR<sub>6</sub>, worin R<sub>6</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>-, und C<sub>24</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R<sub>6</sub> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R<sub>6</sub> seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m-oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.
  - e) Die Cyanogruppe.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

f) Die Gruppe der Formel – N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Isopropylamino, 2-Hydoxyethylamino, 2-Hydroxypropylamino, N, N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Cyclopentyla-

mino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohecadecylamino, Cycloeicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Phenylamino, N-Methylphenylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel — COR3, worin R3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R3 seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3,-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel-N(R<sub>7</sub>)COR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> die unter b) angegebene Bedeutung hat, R<sub>7</sub> Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 3-Pentyl, 4-Heptyl, 5-Nonyl, 6-Undecyl, 7-Tridecyl, 3-Hexyl, 3-Heptyl, 3-Nonyl, 3-Undecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder —O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphcnyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R<sub>7</sub> vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylbenzoylamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel – N(R<sub>6</sub>)COOR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen – NHCOOCH<sub>3</sub>, – NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder – NHCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> genannt.

j) Die Gruppe der Formel  $-N(R_6)CON(R_4)(R_5)$ , worin  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'2',4'-Dimethylphenylureido.

k) Die Gruppe der Formel - NHSO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> die unter b) angegegebene Bedeutung hat. Als 30 Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.

l) Die Gruppen der Formel —SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub> oder —SOR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> sie unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel —SO<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>, worin R<sub>3</sub> die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R<sub>3</sub> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1-oder 2-Naphthyl.

35

n) Die Gruppe der Formel — CON(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel  $-SO_2N(R_4)(R_5)$ , worin  $R_4$  und  $R_5$  die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel  $-N=N-R_8$ , worin  $R_8$  den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von  $R_8$  vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für  $R_8$  seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste. q) Die Gruppe der Formel  $-OCOR_3$ , worin  $R_3$  die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele

für R<sub>3</sub> seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, 0., m. oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel -- OCONHR3, worin R3 die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R3 seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

2. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 Perylen-3,4-dicarbonsäureimide mit Reaktionsmedien, die Alkalien enthalten, auf erhöhte Temperaturen erhitzt werden. Bevorzugte Alkalien sind LiOH, NaOH, KOH, besonders bevorzugt wird KOH. Das ganz bevorzugte Reaktionsmedium ist geschmolzenes KOH. Die Reaktionstemperaturen betragen 100 bis 500°C, bevorzugt werden 200 bis 400°C, ganz bevorzugt werden 300 bis 360°C.

3. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-an-hydrid-9,10-imide mit Reaktionsmedien, die Alkalien enthalten, auf erhöhte Temperaturen erhitzt werden. Bevorzugte Alkalien sind LiOH, NaOH, KOH, besonders bevorzugt wird KOH. Das ganz bevorzugte Reaktionsmedium ist geschmolzenes KOH. Die Rektionstemperaturen betragen 100 bis 500°C, bevorzugt werden 200 bis 400°C, ganz bevorzugt werden 280 bis 350°C.

4. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 das Reaktionsmedium der Alkalischmelze 65 während der Reaktion heftig gerührt wird.

5. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 die Alkalischmelze bei der Aufarbeitung mit Wasser verdünnt wird.

#### 195 12 773 A 1 DE

- 6. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 nach der Aufarbeitung, z. B. die wäßrige Aufarbeitung, eine Oxydation erfolgt. Das bevorzugte Oxydationsmittel ist Luftsauerstoff.
- 7. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 die Oxydation bei der Aufarbeitung unter Einwirkung von Ultraschall erfolgt.
- 8. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung von 1 Nebenprodukte von 1 bei der Aufarbeitung durch eine Extraktion mit Methanol entfernt werden.

5

15

30

35

40

45

50

55

- 9. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß 1 mit Chloroform aus rohen Reaktionsprodukten extrahiert wird. 10. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß Nebenprodukte von 1 oder Ausgangsmaterialien über eine Sulfonierung entfernt werden.
- 11. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß 1 durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen der Säure, z. B. 10 mit Wasser, gereinigt werden.
  - 12. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß eine Hochreinigung von 1 durch eine Chromatographie an Trägermaterialien wie Kieselgel oder Aluminiumoxid erfolgt. Das bevorzugte Trägermaterial ist Kieselgel. Ein bevorzugtes Elutionsmittel für Ausgangsmaterialien und Nebenprodukte ist Toluol. Bevorzugte Elutionsmittel für 1 sind Chloroform oder Ethanol oder Mischungen beider.
  - 13. Anwendung Farbstoffe von Anspruch 1 zur Masse-Färbung von Polymeren. Beispiele sind Materialien aus Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen, Polyimiden, Polybenzimidazolen, Melaminharzen, Silikonen, Polyestern, Polyethern, Polystyrol Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polyisopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren.
- 14. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Küpenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. 20 Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser. Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon).
- 15. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbmittel, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und 25 anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-
  - 16. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Pigmentfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-
  - 17. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Pigmente in der Elektrophotographie: z. B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker.
  - 18. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und ggf. auch die Fluoreszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.
  - 19. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Zusatz zu anderen Farben verwendet werden, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.
  - 20. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz verwendet werden, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. auch für das Recycling von Kunststoffen.
  - 21. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.
  - 22. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 zur Frequenzumsetzung von Licht verwendet werden, z. B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.
  - 23. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 in passiven Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.
  - 24. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte.
  - 25. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materia-
  - 26. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen.
  - 27. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 für dekorative Zwecke.
  - 28. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 für künstlerische Zwecke.
  - 29. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 zu Tracer-Zwecken, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).
  - 30. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, L Zschokke-Granacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 60
    - 31. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.
    - 32. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.
  - 33. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-65 Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716).
    - 34. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenzaktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26 (1977) 6).

- 35. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
- 36. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
- 37. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
- 38. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.
- 39. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
- 40. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, 10 Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Jonen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.
- 41. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.
- 42. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
- 43. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen 20 Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.
- 44. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.
- 45. Anwendung der Farbstoffe von Anspruch 1 als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, z. B. für die 25 Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifachung von Laserlicht.

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

30

15

40

35

45

50

55

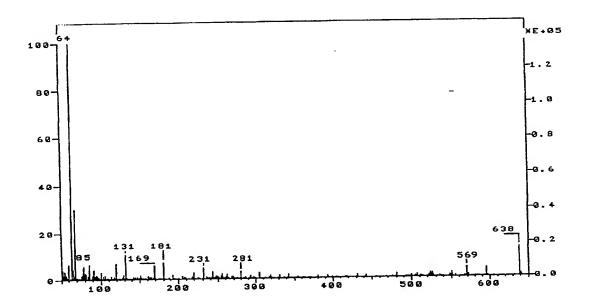
60

65

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62 10. Oktober 1996



Nummer: Int. Cl.6:

Offenlegungstag:

C 09 B 5/62

DE 195 12 773 A1

10. Oktober 1996

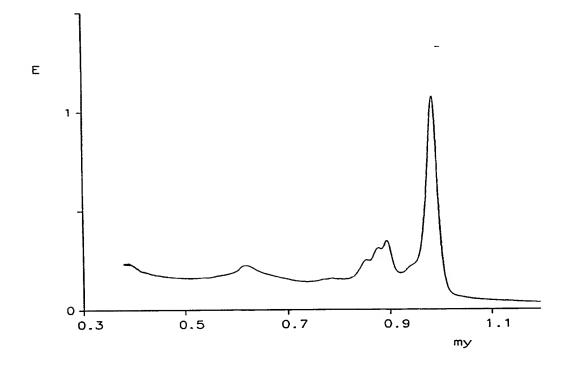
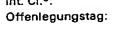
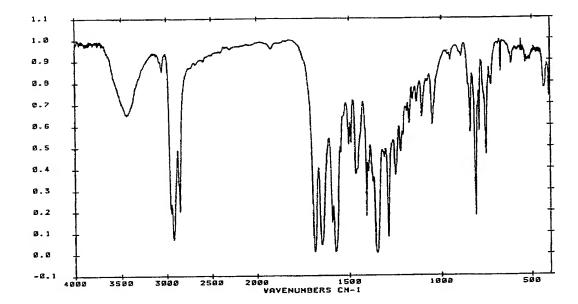


Abb. 2

602 041/284

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>: **DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62**10. Oktober 1996





ZEICHNUNGEN SEITE 4

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62 10. Oktober 1996

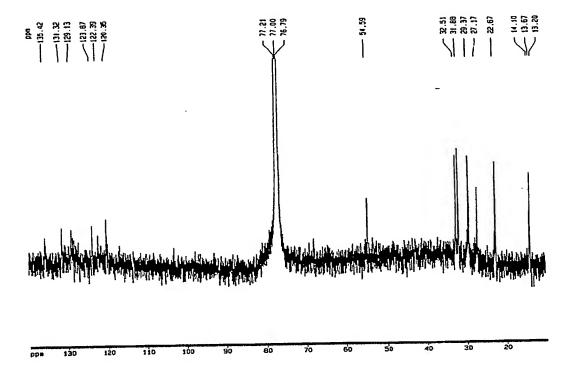


Abb. 4

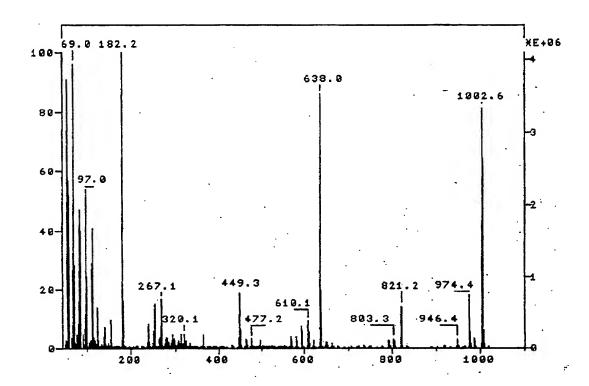
602 041/284

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62

10. Oktober 1996



Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62 10. Oktober 1996

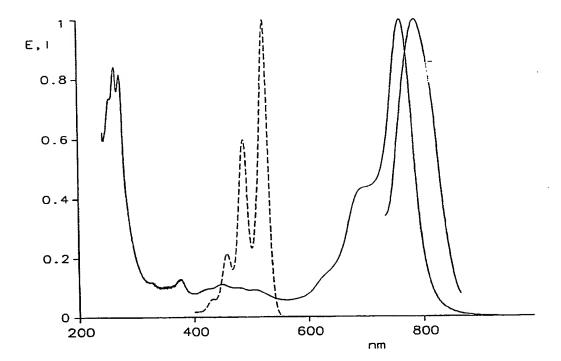


Abb. 6

602 041/284

ZEICHNUNGEN SEITE 7

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>: Offenlegungstag: DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62 10. Oktober 1996

Nummer: Int. Cl.6:

DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62 10. Oktober 1996

Offenlegungstag:

1

R

a H

b 
$$CH(C_6H_{13})_2$$

c  $2,5-(C_4H_9)_2C_6H_4$ 

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>:

Offenlegungstag:

DE 195 12 773 A1 C 09 B 5/62

10. Oktober 1996